

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-131250
 (43)Date of publication of application : 14.08.1982

(51)Int.CI.

C08L 83/04
 H01B 3/46
 H01C 17/02
 H01L 21/312
 H01L 21/88
 H01L 23/30

(21)Application number : 56-017715

(22)Date of filing : 09.02.1981

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(72)Inventor : TAKEDA SHIRO
 NAKAJIMA MINORU
 KITAKOJI TOSHISUKE

(54) SILICONE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a silicone resin compsn. which has excellent heat resistance, adhesion, etc., is capable of thick-wall coating, and suitable for use in the coating of electronic parts, by linking polysilsesquioxane with a single chain polysiloxane to an appropriate crosslinkage density.

CONSTITUTION: 50W97pts.wt. polysilsesquioxane (A) of formula I (wherein R is a monovalent hydrocarbon group) is mixed with 50W3pts.wt. single-chain polysiloxane (B) of formula II wherein R2 is a hydrocarbon group. The mixture is reacted at 350° C or lower to bond polysilsesquioxane component to each other through the single chain polysiloxane, whereby softness is given to the entire product, thermal decomposition of said single-chain polysiloxane is inhibited and the desired silicone resin compsn. can be obtd. In this way, unfavorable rigidity of component A and poor heat resistance of component B are compensated. There can be obtd. a silicone resin compsn. having excellent heat resistance which component A possesses and softness which component B possesses.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-131250

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 83/04
H 01 B 3/46
H 01 C 17/02
H 01 L 21/312
21/88
23/30

識別記号

府内整理番号
7019-4 J
7435-5 E
6730-5 E
7739-5 F
6810-5 F
7738-5 F

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月14日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ シリコン樹脂組成物

⑯ 特 願 昭56-17715

⑰ 出 願 昭56(1981)2月9日

⑱ 発明者 武田志郎

川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

⑲ 発明者 中島実

川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

⑳ 発明者 北小路俊右

川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

㉑ 出願人 富士通株式会社

川崎市中原区上小田中1015番地

㉒ 代理人 弁理士 松岡宏四郎

明細書

1. 発明の名称

シリコン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ポリシルセスキオキサン 50 ないし 97 重量部、および半導型ポリシロキサン 3 ないし 50 重量部よりなるシリコン樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、スピンドルコートが可能な半導体、バブルメモリなどの保護樹脂および層間絶縁材料として使用可能な耐熱性シリコン樹脂組成物に関するもの。

従来のシリコン樹脂組成物としては半導型シリコン樹脂及びポリシルセスキオキサンが用いられている。そして各々下記の如き問題点を有していた。

a. 半導型シリコン樹脂：軟らかく、摩耗強度は可能であるが、熱分解温度が350°C程度と低く、また密着性が悪い。

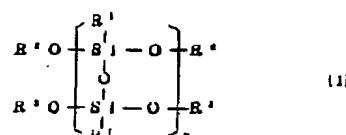
(R₂SiO)_n の一般式で表わされるものが

主成分。

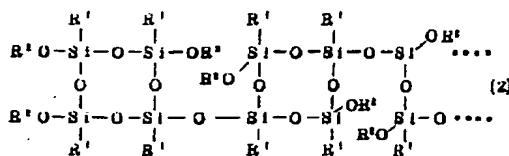
b. ポリシルセスキオキサン：熱分解温度が350~740°C(種類によって異なる)と高く、密着性も良いが、硬く、摩耗強度は困難であった。

(R₂SiO)_n の一般式で表わされるものが主成分。

ここで従来用いられている半導型シリコン樹脂及びポリシルセスキオキサンについてその特徴を概説すると、ポリシルセスキオキサンは、R'Si(O₂)_nもしくはR'SiCl₃を原料モノマーとし、総合重合反応によって作られ、一般式(R'SiO₂)_nで表わされる。R'は一価の炭素化合物である。ポリシルセスキオキサンの一種に梯子型のものがあり、これのプレポリマーの分子構造は(1)式で表わされる。



梯子型以外のポリシルセスキオキサンは(2)式で表わされる。



(2)式のポリシルセスキオキサンを硬化させると、(1)式のような梯子型の構造と、三次元架橋する構造との感じたものとなると推定される。一方(1)式の梯子型ポリシルセスキオキサンは末端の4つのOR'が反応し梯子型構造が延長していくか、3次元架橋をする。また、(1)式と(2)式が同一分子中に混在していることもある。

一方高溫(300℃以上)で硬化をさせると上述の硬化反応の他にSi-O-Si結合の切断が始まると、梯子構造がこわれていく。しかしシリコンは必ず3つの酸素と結合しているため、分子量低下は起きない。従ってガス化することなく熱重量変化はない。以上がポリシルセスキオキサンの熱分解温度が高い理由であり、複数

つの酸素としか結合していないため、1ヶ所が切断すれば分子量低下が起こり、ガス化する。そのため熱分解温度が低いと解される。その代り、分子は柔らかく、厚膜が可能となるものと思われる。

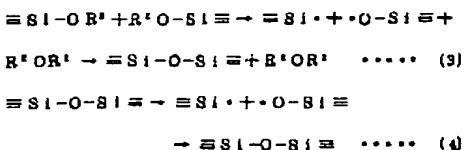
本発明は前述の問題点に鑑みてなされたもので、耐熱性が高く、接着性が良く、かつ厚膜成形が可能な、従って電子部品における被膜膜用に好適なシリコン樹脂組成物を提供することにある。

本発明の目的は上記ポリシルセスキオキサンと单機能ポリシロキサンを適当な架橋密度で結合することによって達成され、両者の長所を持つシリコン樹脂を構ることができる。

以下本発明を詳細に説明する。

ポリシルセスキオキサンのR'あるいはOR'と单機能ポリシロキサン(以下R'O)とのR'を適切な比率で反応させることによって单機能ポリシロキサンの熱分解を防ぎ、かつポリシルセスキオキサンに軟らかさを与えることができる。

によって熱分解温度が異なるのはR'の有機基の固分の熱分解温度が異なるためであって骨格のSi-O-Si結合の切断によるものではない。ポリシルセスキオキサンが基板と接着が良いのは(1)式、(2)式に示したOR'の反応(3)式)成りはSi-O-Si結合の切断によって生じる≡Si=、≡Si-O-Si=が基板と反応するためと思われる。



(3)式、(4)式で生じる≡Si=、≡Si≡はそれら同志が反応する確率が高いが、基板と反応する確率もあると思われる。

しかし、ポリシルセスキオキサンは箱構造又は梯子構造であるため、分子そのものが固く、曲り難い。しかも熱膨張係数が比較的大きいため厚膜を無機基板上に形成し、高溫で硬化させるとクラックが入り易いと思われる。

一方、单機能シリコン樹脂は、シリコンは2

その反応は350℃以下で行なわせる必要がある。さもなければ单機能ポリシロキサンの熱分解も並行反応として起きるからである。

R'、R²としては、メチル基もしくはフェニル基と水素原子もしくはビニル基の組み合せで構成されていることが良い。例えば、(1)式で示されるポリシルセスキオキサンの場合、R'はメチル基とビニル基がモル比97/3で構成されたポリシルセスキオキサンとそれにR²がメチル基と水素原子がモル比58/12で構成された单機能ポリシロキサンを質量比で80/20の割合で混合する。

どのようにして得られるシリコン樹脂の硬化反応は1つはR'中のビニル基とR²中の水素原子の付加反応であり、もう1つはOR²同志の結合反応であり、さらに、その結合反応によって生ずるR²OHとR²中の水素原子すなわち≡SiHとの反応によって生ずるSiOR²、(R²OH + SiH → SiOR² + R²H)とポリシルセスキオキサンのSiOR²との結合反応が起き

ると推定される。

(2)式で示されるポリシルセスキオキサンの由合には数多くのOH⁺が存在するため、そのまゝR¹に水素原子を含む单頭型ポリシロキサンと反応させることができる。

以上の反応の結果、ポリシルセスキオキサン側が軽らかに单頭型ポリシロキサンで結合されるとことになり、单頭型ポリシロキサンの熱分解を防ぐと共に、全体に軽らかさを与えることができる。

上記反応の促進触媒として1～50ppmの塩化白金錯あるいはオレフィン白金錯体、ケトン白金錯体あるいはロジウム、コバルト系などを加えることができる。またそのとき、ベンゾトリアゾール、ジアルキルフェルムアミドあるいはアルキルチオリジンなどの反応遮延剤を加えることができる。

これらの反応促進剤および反応遮延剤をシリコン樹脂のビニル基と水素の付加反応に用いることは单頭型シロキサンの場合には公知であり、

特開昭57-131250(3)
反応速度を低くし、かつ樹脂の保存安定性を保つため広く用いられている。

ポリシルセスキオキサンと单頭型ポリシロキサンの混合比は重量比で87/3ないし50/50の範囲が良く、適切には96/3ないし60/40の範囲が良い。单頭型ポリシロキサンが3%以下では摩耗化の効果が少なく、50%以上では密着性が低下する。

以下本発明の実施例について述べる。

なお、以下の実施例では、(1)式タイプの梯子型ポリシルセスキオキサンをB₁で表わし、(2)式タイプのポリシルセスキオキサンをB₂で表わし、ポリジメチルシロキサンタイプのポリシルセスキオキサンをB₃で表わす。

実施例1

(1)式タイプの梯子型ポリシルセスキオキサンB₁（なお、R¹はメチル基を主成分とする）を使用した例を比較例とともに第1表に示す。

第1表 樹脂組成表

回数 No.	B ₁ の特徴		B ₂ の特徴		B ₃ /B ₁ (重量比)
	CB ₂ =CB ₁ /B ₁ (モル濃度)	M ₁ M ₂	B ₂ /B ₁ (モル濃度)	M ₃ M ₄	
1	0.08	8×10 ⁻⁴ 8×10 ⁻⁴	0.10	8×10 ⁻⁴ 6×10 ⁻⁴	8/97
2	+	+	+	+	10/90
3	+	+	+	+	20/80
4	+	+	+	+	40/60
5	+	+	+	+	50/50
比較					
1	+	+	+	+	0/100
2	+	+	+	+	3/97
3	+	+	+	+	50/50
4	+	+	+	+	100/0

第1表に示した樹脂組成を、それぞれインホーンとメルエンの混合溶剤に溶解し、20～50重量パーセントの樹脂溶液を得た。910 μ 厚を5000 μ 形成した2インチのシリコンウエハ上に、スピニコートによって厚さ1～20 μ の各樹脂組成膜を形成し、120°C 30分のブレーカーのあと電子炉中で350°C 1時間のキュアを行った。冷却後1日室温に放置し、膜面に異常のないものはさらに電子炉中で450°C 5時間のエイ

シングを行った。冷却後1日室温に放置し、膜面を観察した。なお、比較例1のスピニコートは80～100重量パーセントの濃度で行った。

各樹脂組成と、膜面にクラックの入らない最大膜厚との関係を第1図に示す。第1図は縦軸にクラックの入らない最大膜厚を、横軸に樹脂組成 $\frac{100B_1}{B_1 + B_3}$ (パーセント) でプロットしたものである。

さらに、シリコンウエハ上の膜膜に100目的マス目を100個切り込み、水中煮沸2時間行ったあとセロテープで剥離する溝目煮沸セロテープ試験を、厚さ1 μ の膜に対して行った。セロテープ剥離後の残存マス目数で密着性を評価した。

第2図に基盤目煮沸セロテープ試験の結果を示す。第2図は縦軸に残存マス目数、横軸に樹脂組成でプロットしたものである。

第1図、第2図から、高温エイシング後に耐クラック性の効果を示し、かつ密着性が良好なB₃の添加量範囲は8～50重量パーセントである。

第2表 樹脂組成と耐クラック性

ることが分る。

実施例2.

S_2 の添加量を 4.0 質量パーセントとし、 S_1 は実施例1と同じものを用い、 S_3 中の H/R^2 を変化させた。

第2図に耐クラック性の結果を示す。

第3図から、 H/R^2 が 0.03 ~ 0.20 の間で効果があることが分る。

実施例3.

S_3 (H) はメタル基とフェニル基がモル比で 2 対 1 のもの) を使用した例。

S_2 として、 $\overline{M_w} = 8 \times 10^3$, $\overline{M_n} = 3.6 \times 10^3$ のものを用いた。

溶剤はブチルセロソルブアセテートとトルエンの混合溶剤を用いた。樹脂組成は第2表に示す。

樹脂 No.:	S ₃ の特徴		S_3/S_2 (質量比)	クラックの発生しない範囲 (mm)		
	H/R^2 (モル比)	$\overline{M_w}/\overline{M_n}$		200°C後	350°C後	450°C後
6	0.05	$8.5 \times 10^3/4.5 \times 10^3$	20/80	20 <	20 <	6.5
7	0.05	—	40/60	20 <	20 <	7.1
8	0.10	$6 \times 10^3/4.5 \times 10^3$	20/80	20 <	20 <	6.2
9	0.10	—	40/60	20 <	20 <	6.0
10	0.15	$1 \times 10^4/6 \times 10^3$	20/80	20 <	20 <	5.5
11	0.15	—	40/60	20 <	20 <	5.8
比較例	—	—	—	—	—	—
5	—	—	0/100	6.2	21	0.7
6	0.01	$1 \times 10^3/5 \times 10^3$	40/60	20 <	20 <	1.4
7	0.10	$6 \times 10^3/4.5 \times 10^3$	50/40	20 <	20 <	1.9

樹脂濃度は 3.0 ~ 6.0 質量パーセントである。ナーカは 120°C 30 分のプレキャスのあと還暦中に 200°C, 350°C, 450°C 各 1 時間の加熱処理を行った。実施例 6 ~ 11 の全ては 450°C エイジング後の密着性は良好であったが、比較例 7 の密着性は悪く、接觸部は 6.8 であった。

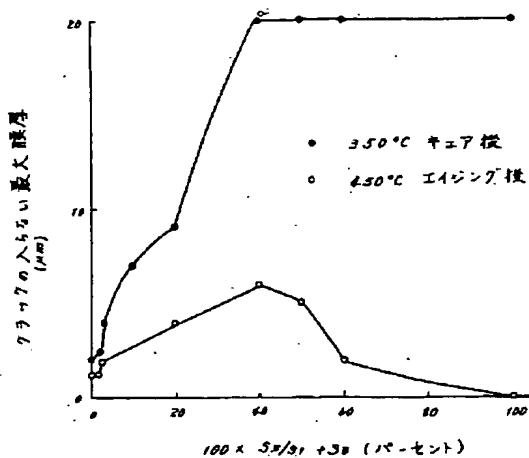
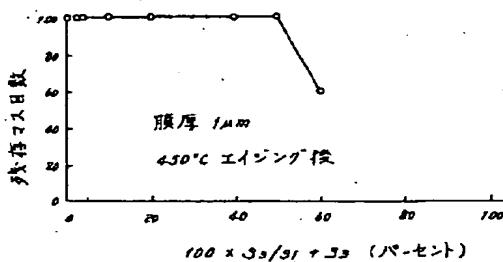
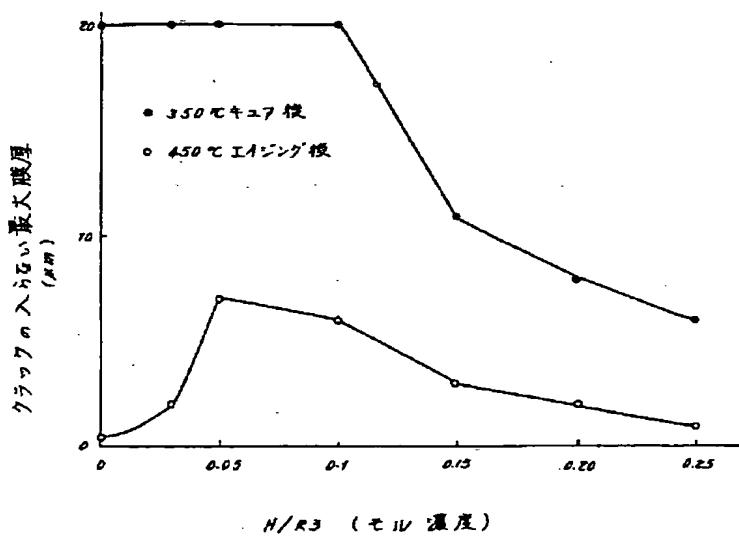
以上の説明のように、本発明によれば、導線形成可能で、密着性が良く、しかも耐熱性の高いシリコン樹脂が得られるので、電子部品電子

の被覆绝缘材として極めて有用なものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は樹脂組成と膜間にクラックに入らない最大膜厚との関係を示す図、第2図は樹脂組成と密着性の関係を示す図、第3図はポリジメタルシロキサンタイプのポリシリルセスキオキサン S_3 中の H/R^2 を変化させた時の耐クラック性を示す図である。

代理人弁理士 松岡宏山郎

第1図 S₃添加量とクラック発生の関係第2図 S₃添加量と密着性の関係第3図 S₃中 H/R₃と耐クラック性の関係